

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

C03C 13/02
C03C 3/097

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(72)Inventor : TAKATANI TATSUYA
OTSUKI SHINICHI
YAMAMOTO SHIGERU

(57)Abstract:

SOLUTION: This glass composition is obtained by including 40–65wt.%, preferably 46–60wt.% SiO₂, 20–45wt.%, preferably 25–40wt.% total amount of CaO, SrO and BaO, 5–25wt.%, preferably 7–24wt.% total amount of TiO₂ and ZrO₂, 0.2–7.5wt.%, preferably 0.5–5wt.% Nb₂O₅, 0.2–7.5wt.%, preferably 0.5–5wt.% Al₂O₃ and 0.2–4wt.%, preferably 0.5–3.5wt.% La₂O₃. Compounds such as an oxide, a carbonate, a sulfide, a chloride or a fluoride can be used as the composition as raw materials for producing the glass composition. The composition is suitable for a glass fiber material for a reinforcing material of a circuit substrate used in a high-frequency region.

[Date of request for examination]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120438

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 3 C 13/02
3/097

識別記号

F I

C 0 3 C 13/02
3/097

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-297502

(22) 出願日 平成8年(1996)10月17日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 高谷 辰弥

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 大槻 進一

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(72) 発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物及びガラス繊維

(57) 【要約】

【課題】 良好な繊維化適性があり、高周波域にも優れた誘電特性を有し、化学的耐久性に富むガラス製補強材用のガラス組成物と、これを用いて製造したガラス繊維を提供する。

【解決手段】 モル%表示でSiO₂ 40~65%、CaO+SrO+BaO 20~45%、TiO₂+ZrO₂ 5~25%、Nb₂O₅ 0.2~7.5%、Al₂O₃ 0.2~7.5%、La₂O₃ 0.2~4%の組成を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 モル%表示で SiO_2 40～65%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 5～25%、 Nb_2O_5 0.2～7.5%、 Al_2O_3 0.2～7.5%、 La_2O_3 0.2～4%の組成を有することを特徴とするガラス組成物。

【請求項2】 モル%表示で SiO_2 40～65%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 5～25%、 Nb_2O_5 0.2～7.5%、 Al_2O_3 0.2～7.5%、 La_2O_3 0.2～4%の組成を有することを特徴とするガラス繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス組成物及びこれを用いて製造してなるガラス繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報伝達の高度化に伴い、衛星放送機器及び自動車電話、携帯電話、GPSに代表される移動体通信機器の需要の伸びは著しいものがある。また、これらの機器に使用される周波数は、チャンネルの確保等を目的として、GHz以上の高周波帯域へと移行してきた。そのため、使用されるプリント基板材料は、GHz帯で優れた誘電特性を有することが求められている。なかでも、移動体通信機器では小型化が望まれるため、プリント基板の比誘電率が高いことが必要となり、プリント基板を構成するガラス繊維にも新しい要求が生まれてきた。

【0003】高周波回路素子の大きさは、使用電磁波の波長が基準となる。比誘電率 ϵ_r の誘電体中を伝播する電磁波の波長 λ は、真空中の伝播波長を λ_0 とすると $\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{0.5}$

となる。したがって、素子は、使用されるプリント回路用基板の誘電率が大きい程、小型になる。また、基板の誘電率が大きいと、電磁波エネルギーが基板内に集中するため、電磁波の漏れが少なく好都合でもある。

【0004】上記のプリント回路用基板として、樹脂をガラス繊維からなる補強材（以下、適宜「ガラス製補強材」と言う）で補強してなる基板がある。このプリント回路用基板は、アルミナ等のセラミック系基板に比べ、価格や後加工（切断、孔開等）の点で優れる。プリント回路用基板の誘電率を高める方法として、ガラス製補強材（例えば、ガラスクロス）に高比誘電率のものをを用いる誘電率向上策がある。通常の補強材用のガラスクロスは、Eガラスと呼ばれる $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系ガラス組成物の繊維からなる。このEガラスは、より具体的には、 SiO_2 ：50～60重量%、 Al_2O_3 ：13～16重量%、 B_2O_3 ：5～9重量%、 MgO ：0～6重量%、 CaO ：15～25重量%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ：0～1重量%、 F ：0～1重量%という組成を有しており、比誘電率は6～7程度であって、それ

ほど高比誘電率ではない。

【0005】高比誘電率のガラス組成物としては、 PbO を多量に含有する鉛系ガラス組成物がある。例えば、 PbO ：72重量%、 SiO_2 ：26重量%、 B_2O_3 ：1.5重量%、 K_2O ：0.5重量%の組成の鉛系ガラス組成物は、12.2の比誘電率を有する。しかし、鉛系ガラス組成物の場合、繊維化（直径7～9 μm ）が難しいという問題がある。ガラス熔融時に PbO の蒸発が難しく不均一になって紡糸工程で糸切れが多発するのである。また、鉛系ガラス組成物の場合、補強材として非常に適切なガラスクロスの製造の場合には、一次バインダーを除去するための熱処理工程があるが、鉛系ガラス組成物は歪点が低く劣化し易いため十分な処理を施すことが難しい。一次バインダーの除去処理が十分でないガラスクロスは基板の長期信頼性低下の原因となる。それに、鉛系ガラス組成物の場合、鉛が有毒であるため取扱が容易でないという問題もあるし、100MHz以上の高周波域での誘電損失（ $\tan\delta$ ）が大きいという問題もある。

【0006】また、プリント回路用基板の補強材として用いるガラスは、化学的耐久性も必要である。というのは、プリント回路用基板に回路を形成する際に様々な化学処理を経るが、この処理で補強材は損傷を受けないことが必要だからである。

【0007】これらの問題を解決するガラス組成物として、 $\text{SiO}_2-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系ガラス組成物がある。このガラス組成物は非鉛系であって誘電特性が良好であるし、化学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富むからである。しかしながら、失透温度が高くて繊維化が難しいという問題がある。ガラス繊維を得る場合、200～800個の小穴から融液を引き出し繊維を得るのであるが、失透温度が高いとブッシングの底に失透による結晶が生じて融液流出が妨げられ糸切れが起こる。普通、ブッシング底部の温度と繊維の巻き取り速度の制御により、失透を抑えながらガラス繊維を得る。失透温度が高いガラスの場合、失透を抑制するために高温で紡糸を行うのであるが、融液粘度が10^{2.5}ポアズ（316ポアズ）以上になると繊維の巻き取り速度を制御し切れなくなる。すなわち、融液粘度が10^{2.5}ポアズとなる温度を繊維化可能温度といい、繊維化可能なガラス組成物とは失透温度が繊維化可能温度を越えないガラス組成物をいう。

【0008】そこで本出願人等は特公平8-25771号において、 $\text{SiO}_2-\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系ガラス組成物に Nb_2O_5 と Al_2O_3 を添加することにより、必要な誘電特性や化学的耐久性を確保しつつ、繊維化が可能なガラス組成物を提案している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、繊維化可能温度における紡糸は特殊であり、工業的に大量生産する

場合にはより繊維化に適正な温度で紡糸が行われる。繊維化に適正な温度は、通常、融液粘度が 10^3 ポアズとなる温度であり、この温度を紡糸温度という。そして繊維化適正を有し、工業的に大量生産可能なガラス組成物は、失透温度が紡糸温度を越えず、かつ、その差が大きい(少なくとも 70°C 以上)ガラス組成物である。

【0010】しかしながら、上記した特開平4-367537号のガラス組成物は、失透温度と紡糸温度の差が十分ではなく、長時間の紡糸を行う場合、ブッシング内の温度変化により部分的なガラス融液の温度低下が生じ、ブッシングの底等に失透による結晶が生じて融液流出が妨げられ糸切れが起こる。このため厳密な温度管理が必要であり、作業が容易でなく、従って大量生産には不向きである。

【0011】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、良好な繊維化適性があり、高周波域にも優れた誘電特性を有し、化学的耐久性に富むガラス製補強材用のガラス組成物とこれを用いて製造したガラス繊維を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、必要な誘電特性や化学的耐久性を確保しつつ、繊維化適性をもたせる方途を求めて鋭意検討を続けた結果、前記の SiO_2 - BaO - TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 - Al_2O_3 系ガラス組成物に、更に La_2O_3 を適量添加することにより、上記目的が達成できることを見だし、本発明として提案するものである。

【0013】即ち、本発明のガラス組成物は、モル％表示で SiO_2 40～65%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 5～25%、 Nb_2O_5 0.2～7.5%、 Al_2O_3 0.2～7.5%、 La_2O_3 0.2～4%の組成を有することを特徴とする。

【0014】また本発明のガラス繊維は、モル％表示で SiO_2 40～65%、 $\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ 20～45%、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 5～25%、 Nb_2O_5 0.2～7.5%、 Al_2O_3 0.2～7.5%、 La_2O_3 0.2～4%の組成を有することを特徴とする。

【0015】以下、本発明を詳述する。

【0016】本発明のガラス組成物は、上記の組成構成をとるため、以下の特性を示す。

①比誘電率(1MHz、 25°C) 9以上の高誘電率である。②誘電損失(1MHz、 25°C)、即ち $\tan\delta$ 0.6%以下の低損失である。③100MHzの高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで、優れた高周波誘電特性である。④化学的耐久性(耐酸性、耐アルカリ性、耐水性)に富む。⑤失透温度が紡糸温度より遥かに低く、極めて良好な繊維化適性を有する。失透温度と紡糸温度の温度差は 70°C 以上になる。⑥歪点が

約 600°C と高い。

【0017】次に、本発明のガラス組成物の組成範囲を上記のように限定した理由を以下に示す。

【0018】 SiO_2 はガラスの骨格を形成する成分であり、その含有量は40～65%、好ましくは46～60%である。 SiO_2 が40%未満であれば失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な繊維化適性の確保が難しくなるとともに、化学的耐久性も十分でなくなる。65%を上回ると9以上の比誘電率の確保が難しいとともに、ガラス粘度が高く融液化困難で繊維化し難くなる。

【0019】 CaO 、 SrO 及び BaO はガラス構造の修飾イオンとして作用し、融液化を容易にし、また比誘電率を上昇させる。さらに併用使用すると失透温度の低下をもたらす。 CaO 、 SrO 、及び BaO の含有量は含量で20～45%、好ましくは25～40%である。これら成分の含量が20%未満であれば融液化し難く繊維化適性が低下するとともに、9以上の比誘電率の確保が難しい。45%を越えると失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し、必要な繊維化適性の確保が難しくなる。

【0020】 TiO_2 及び ZrO_2 は比誘電率を上昇させる働きと化学的耐久性を高める働きがあり、その含有量は含量で5～25%、好ましくは7～24%である。これらの含量が5%未満だと9以上の比誘電率や必要な化学的耐久性の確保が難しく、25%を越えると失透温度が上昇して繊維化適性が失われる。なお使用するに当たっては、 TiO_2 と ZrO_2 の併用が好ましく、また TiO_2 を ZrO_2 よりも多くすることが望ましい。

【0021】 Nb_2O_5 は比誘電率の低下を伴わずに失透温度を大きく低下させる働きがあり、その含有量は0.2～7.5%、好ましくは0.5～5%である。 Nb_2O_5 が0.2%未満ではその効果がなく、7.5%を越えると逆に失透温度の上昇をもたらす。

【0022】 Al_2O_3 はガラスの骨格を形成する成分であり、失透温度の低下と融液粘度の上昇をもたらす。 Al_2O_3 の含有量は0.2～7.5%、好ましくは0.5～5%である。 Al_2O_3 が0.2%未満ではその効果がなく、7.5%を越えると比誘電率が低下するとともに、過度のガラス粘度上昇を招来して融液化が困難となり、繊維化し難くなる。

【0023】 La_2O_3 は比誘電率の低下を伴わずに失透温度を大きく低下させ、同時に融液粘度の上昇をもたらす成分であり、その含有量は0.2～4%、好ましくは0.5～3.5%である。 La_2O_3 が0.2%未満の場合はその効果がなく、4%を越えると逆に失透温度の上昇をもたらす。

【0024】また、上記酸化物の合計量が85%未満だと、9以上の比誘電率の確保が難しかったり、必要な繊維化適性の確保が難しくなる。なお本発明のガラス組成

物は、15%以下の範囲で、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MnO 、 Ta_2O_5 、 B_2O_3 、 CeO_2 等の酸化物を少なくともひとつ含んでいてもよい。

【0025】上記ガラス組成物を作るための原料としては、酸化物（複合酸化物を含む）、炭酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物など化合物が使用でき、要は上記組成が得られさえすればよい。

【0026】また本発明のガラス繊維は、上記ガラス組成となるように調製したガラス原料を熔融し、紡糸して繊維化することによって得ることができる。

【0027】

【作用】 SiO_2 - BaO - TiO_2 - ZrO_2 系ガラス組成物は、必要な誘電特性を確保できる組成範囲においては、失透によって主に SiO_2 系のクリストバライト結晶と BaO - TiO_2 - ZrO_2 系の結晶が析出し、繊維化することができないが、ガラス成分として添加される Al_2O_3 はクリストバライト結晶の析出を抑制する効果があり、また Nb_2O_5 は BaO - TiO_2 - ZrO_2 系結晶の析出を抑制する効果があるため、これら成分の働きによって失透温度を紡糸温度未満に低下させることができる。しかしながら Nb_2O_5 の効果は

十分でなく、 BaO - TiO_2 - ZrO_2 系結晶の析出を抑制する力が弱いので、紡糸温度より70℃以上低い温度まで失透温度を低下させることが困難である。

【0028】そこで本発明では、さらに適当量の La_2O_3 を添加する。 La_2O_3 を添加すると、 BaO - TiO_2 - ZrO_2 系結晶の析出についても十分に抑制できるため、失透温度がさらに低下する。しかも La_2O_3 の添加によって融液粘度は上昇するため、失透温度と紡糸温度の差が広がる。その結果、両者の差は70℃以上となり、繊維化適正に優れたガラスが得られる。なお本発明において、 Al_2O_3 又は La_2O_3 を欠く場合、失透温度と紡糸温度との差を十分に大きくすることはできない。

【0029】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。

【0030】表1は本発明の実施例（試料No. 1～6）、表2は比較例（試料No. 7～11）を示している。

【0031】

【表1】

試料No.		1	2	3	4	5	6
組成（モル%）	SiO_2	52.9	53.5	53.2	52.8	52.0	51.7
	CaO	8.9	8.3	8.8	8.8	9.6	9.6
	SrO	5.9	5.6	5.7	5.7	3.2	4.2
	BaO	14.8	13.9	14.4	14.3	15.9	15.8
	TiO_2	10.4	9.7	9.7	10.9	10.3	10.9
	ZrO_2	2.2	2.1	2.0	2.3	2.2	2.3
	Nb_2O_5	2.2	3.2	3.2	3.2	3.9	3.2
	Al_2O_3	1.8	1.6	1.8	0.8	1.3	1.3
	La_2O_3	1.1	2.1	1.8	1.8	1.6	1.0
比誘電率							
1 MHz		10.8	10.8	10.8	11.0	11.2	11.0
1 GHz		10.8	10.8	10.8	11.0	11.2	11.0
誘電損失							
1 MHz		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.07
1 GHz		0.28	0.28	0.27	0.28	0.29	0.28
繊維化可能温度（℃）		1156	1162	1159	1159	1150	1158
結晶温度 T_x （℃）		1106	1112	1111	1109	1102	1108
失透温度 T_y （℃）		1023	1026	1007	1034	1007	1023
$T_x - T_y$ （℃）		83	86	104	75	95	85
繊維化の可否		可	可	可	可	可	可

【0032】

【表2】

試料No.		7	8	9	10	11
組成 (モル%)	SiO ₂	50.0	55.0	52.3	52.4	52.2
	CaO	7.5	6.9	7.2	9.4	7.2
	SrO	7.5	4.8	7.2	6.3	7.2
	BaO	15.0	11.5	14.4	15.7	14.4
	TiO ₂	16.5	10.0	13.3	9.5	12.0
	ZrO ₂	3.5	2.1	2.8	2.0	2.5
	Nb ₂ O ₅	—	3.3	—	3.1	3.2
	Al ₂ O ₃	—	1.7	1.5	1.6	—
	La ₂ O ₃	—	4.9	1.3	—	1.3
比誘電率						
MHz		11.3	11.0	10.9	11.0	11.4
GHz		11.3	11.0	10.9	11.0	11.4
誘電損失						
MHz		0.10	0.09	0.08	0.08	0.10
GHz		0.30	0.29	0.29	0.28	0.29
融解可能温度 (℃)		1147	1181	1180	1186	1145
融解温度 Tx (℃)		1097	1111	1108	1100	1095
失透温度 Ty (℃)		1204	1163	1180	1080	1115
Tx-Ty (℃)		-107	-52	-72	40	-20
繊維化の可否		不可	不可	不可	可	可

【0033】表に示す組成となるように、ガラス組成物原料を調合し、白金ルツボに入れて加熱（4時間、1500℃）し、熔融した。

【0034】次いで、ガラス融液をカーボン板上に流し出し、板状に成形した後、アニール処理し、板状ガラスを得た。この板状ガラスを用い、各試料毎に以下に示す特性を評価した。

【0035】①比誘電率及び誘電損失
まず、得られた板状ガラスを一部切断し研磨して誘電特性評価用試料を作製した。次いで、この試料の両面に金電極を蒸着形成し、インピーダンスアナライザーで比誘電率及び誘電損失（誘電正接）を測定した。測定周波数は1MHzと1GHz、温度は25℃である。

【0036】②繊維化可能温度（10^{2.5} ポアズ）及び紡糸温度（10³ ポアズ）

板状ガラスの一部を溶かし融液の粘度を白金球引き上げ法により測定し、10^{2.5} ポアズ及び10³ ポアズの温度を測定した。

【0037】③失透温度
板状ガラスの一部を粒径297～500μmの粉末としてから白金ボートに入れ、温度勾配を有する電気炉に16時間保持し、空気中で放冷した後、顕微鏡下で失透出

現位置を求めることで測定した。

【0038】④繊維化の可否

板状ガラスの残部を粉碎して白金ブッシングに入れ、白金ブッシングに直接通電して繊維化可能温度でガラスを溶かし、ブッシング底部の小穴（ノズル）からガラスを引き出し、巻き取ってガラス繊維が得られるかどうかを評価した。

【0039】上記データを表に示す。なお、上記実施例では、板状ガラスにしてから再熔融してガラス繊維を得たが、最初の融液から直接ガラス繊維を得るようにしてもよい。大量生産の場合は、最初の融液から直接ガラス繊維を得るようにするのが適当である。

【0040】各表から明らかなように、実施例の各試料は比誘電率が高く、誘電損失が低い。また紡糸温度が1102～1112℃、失透温度が1007～1034℃であり、両者の差は75℃以上あった。このため容易に繊維化でき、かつ、長時間の紡糸を行っても失透は発生しなかった。

【0041】これに対して比較例であるNo. 7及びNo. 9の試料はNb₂O₅ を含まないために、また試料No. 8はLa₂O₃ の含有量が多すぎるために失透温度が繊維化可能温度より高くなり、繊維化が不可能であ

った。試料No. 10及びNo. 11は繊維化は可能であったが、試料No. 10は La_2O_3 を含まないために紡糸温度と失透温度の差が40℃しかなく、また試料No. 11は紡糸温度より失透温度の方が高かった。このため試料No. 10及び11は、長時間の紡糸を行うとブッシングの底に失透による結晶が生じて融液流出が妨げられ、糸切れが起こった。従って試料No. 10及び11は、作業時に失透が発生しないように厳密な温度管理が必要であり、工業的規模での大量生産には不向きであることが判った。

【0042】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明のガラス組成物は、高い比誘電率と低い誘電損失を示し、且つ、高周波誘電特性に優れている。また化学的耐久性及び耐熱性が高い。しかも失透温度が紡糸温度より70℃以上低いという良好な繊維化適性が確保されており、高周波領域で使用される回路基板の補強材用ガラス繊維材質として好適である。

【0043】また上記特性を有するガラス組成物からなる本発明のガラス繊維は、高周波領域で使用される回路用基板の補強材として好適である。